

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-111355

(P2011-111355A)

(43) 公開日 平成23年6月9日(2011.6.9)

|                                |                 |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I             | テーマコード (参考) |
| <b>C O 1 B 13/14 (2006.01)</b> | C O 1 B 13/14 Z | 4 G O 4 2   |
| <b>C 2 3 C 26/00 (2006.01)</b> | C 2 3 C 26/00 C | 4 K O 4 4   |
| <b>H O 2 N 2/00 (2006.01)</b>  | C 2 3 C 26/00 E |             |
|                                | H O 2 N 2/00 B  |             |

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁)

|           |                              |          |                                |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-267907 (P2009-267907) | (71) 出願人 | 000006747                      |
| (22) 出願日  | 平成21年11月25日 (2009.11.25)     |          | 株式会社リコー                        |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号               |
|           |                              | (74) 代理人 | 100089118                      |
|           |                              |          | 弁理士 酒井 宏明                      |
|           |                              | (72) 発明者 | 八木 雅広                          |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式            |
|           |                              |          | 会社リコー内                         |
|           |                              | (72) 発明者 | 太田 英一                          |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式            |
|           |                              |          | 会社リコー内                         |
|           |                              | Fターム(参考) | 4G042 DA01 DB31 DB35 DC03 DD02 |
|           |                              |          | DE08 DE09 DE14                 |
|           |                              |          | 4K044 AB10 BA12 BC14 CA44      |

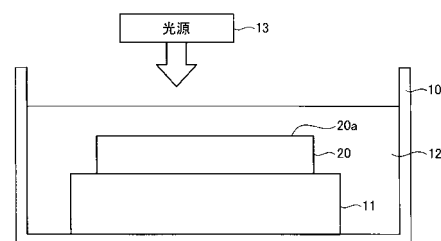
(54) 【発明の名称】 薄膜製造方法および薄膜素子

## (57) 【要約】

【課題】低コストで安定した品質の薄膜を製造することができる薄膜製造方法を提供する。

【解決手段】薄膜製造方法であって、基板20の第1主面20a上に形成させる薄膜の原料溶液中に、基板を配置する配置工程と、第1主面20a側から光を照射することにより、基板20の第1主面20a上に薄膜を形成する形成工程とを有する。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板の第 1 主面上に形成させる薄膜の原料溶液中に、前記基板を配置する配置工程と、前記第 1 主面側から光を照射することにより、前記基板の第 1 主面上に前記薄膜を形成する形成工程とを有することを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 2】**

前記原料溶液は、金属酸化物前駆体溶液であり、前記薄膜は、金属酸化物薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 3】**

前記形成工程において、前記第 1 主面側から前記原料溶液表面を照射位置として、波長 400 nm 以下の前記光を照射することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 4】**

前記形成工程において、前記第 1 主面側から前記原料溶液中を照射位置として、波長 400 nm 以下の前記光を照射することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 5】**

前記形成工程において、前記第 1 主面側から前記基板の前記第 1 主面を照射位置として、波長 400 nm 以上の前記光を照射することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 6】**

前記形成工程において、前記第 1 主面側から前記基板内部を照射位置として、波長 400 nm 以上の前記光を照射することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 7】**

前記形成工程において、前記第 1 主面側から前記基板の第 1 主面の裏面である第 2 主面を照射位置として、波長 400 nm 以上の前記光を照射することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 8】**

基板の第 1 主面上に形成させる薄膜の原料溶液中に、前記基板を配置する配置工程と、前記基板の前記第 1 主面の裏面である第 2 主面側から光を照射することにより、前記基板の第 1 主面上に前記薄膜を形成する形成工程とを有することを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 9】**

前記原料溶液は、金属酸化物前駆体溶液であり、前記薄膜は、金属酸化物薄膜であることを特徴とする請求項 8 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 10】**

前記形成工程において、前記第 2 主面側から前記原料溶液表面を照射位置として、波長 400 nm 以下の前記光を照射することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 11】**

前記形成工程において、前記第 2 主面側から前記原料溶液中を照射位置として、波長 400 nm 以下の光を照射することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 12】**

前記形成工程において、前記第 2 主面側から前記基板の前記第 1 主面を照射位置として、波長 400 nm 以下の前記光を照射することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の薄膜製造方法。

**【請求項 13】**

前記形成工程において、前記第 2 主面側から前記基板内部を照射位置として、波長 40

10

20

30

40

50

0 nm以上の光を照射することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の薄膜製造方法。

【請求項 14】

前記形成工程において、前記第 2 主面側から前記基板の裏面である第 2 主面を照射位置として、波長 400 nm以上の前記光を照射することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の薄膜製造方法。

【請求項 15】

前記反応溶液を満たす反応容器の内壁には、原料溶液に生じた波を緩和するダンパーが設けられていることを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の薄膜製造方法。

【請求項 16】

前記請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の薄膜製造方法により製造された前記薄膜を用いたことを特徴とする薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜製造方法および薄膜素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、圧電素子などの薄膜形成方法として、化学溶液堆積法（CSD法）が知られている。CSD法では、基板上に原料溶液を塗布、乾燥させることにより、基板表面に薄膜を形成する。例えば特許文献 1 には、金属酸化物前駆体と色素を含む金属酸化物前駆体溶液を用いた誘電体薄膜の形成方法が開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、CSD法では、金属酸化物前駆体溶液の塗布乾燥工程において非常に大きな労力を要しコスト高となっていた。さらに、乾燥工程においては、薄膜に亀裂が入りやすいという問題もあった。

【0004】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、低コストで安定した品質の薄膜を製造することができる薄膜製造方法および薄膜素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明は、薄膜製造方法であって、基板の第 1 主面上に形成させる薄膜の原料溶液中に、前記基板を配置する配置工程と、前記第 1 主面側から光を照射することにより、前記基板の第 1 主面上に前記薄膜を形成する形成工程とを有することを特徴とする。

【0006】

また、本発明の他の形態は、薄膜製造方法であって、基板の第 1 主面上に形成させる薄膜の原料溶液中に、前記基板を配置する配置工程と、前記基板の裏面である第 2 主面側から光を照射することにより、前記基板の第 1 主面上に前記薄膜を形成する形成工程とを有することを特徴とする。

【0007】

また、本発明の他の形態は、薄膜素子であって、基板の第 1 主面上に形成させる薄膜の原料溶液中に、前記基板を配置する配置工程と、前記第 1 主面側から光を照射することにより、前記基板の第 1 主面上に前記薄膜を形成する形成工程とを有する薄膜製造方法により製造された前記薄膜を用いたことを特徴とする。

【0008】

また、本発明の他の形態は、薄膜素子であって、基板の第 1 主面上に形成させる薄膜の原料溶液中に、前記基板を配置する配置工程と、前記基板の裏面である第 2 主面側から光

10

20

30

40

50

を照射することにより、前記基板の第 1 主面上に前記薄膜を形成する形成工程とを有する薄膜製造方法により製造された前記薄膜を用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、低コストで安定した品質の薄膜を製造することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態にかかる薄膜製造方法を説明するための図である。

10

【図 2】図 2 は、薄膜パターン 30 を示す図である。

【図 3】図 3 は、レーザ光の照射位置を説明するための図である。

【図 4】図 4 は、本実施の形態にかかる薄膜製造方法により形成された薄膜を活性層として用いた圧電素子 50 を示す図である。

【図 5】図 5 は、第 1 の実施の形態にかかる薄膜製造方法の第 1 の変更例を説明するための図である。

【図 6】図 6 は、電極層 40 の第 1 主面 40 a 上に形成された薄膜パターン 30 を示す図である。

【図 7】図 7 は、第 1 の実施の形態の第 4 の変更例を説明するための図である。

【図 8】図 8 は、第 2 の実施の形態にかかる薄膜製造方法を説明するための図である。

20

【図 9】図 9 は、第 2 の実施の形態の第 1 の変更例を示す図である。

【図 10】図 10 は、第 3 の実施の形態にかかる薄膜製造方法を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に添付図面を参照して、この発明にかかる薄膜製造方法および薄膜素子の一実施の形態を詳細に説明する。

【0012】

(第 1 の実施の形態)

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態にかかる薄膜製造方法を説明するための図である。なお、本実施の形態においては、圧電素子に利用される薄膜にかかる薄膜製造方法を例に説明する。図 1 に示すように、反応容器 10 に保持台 11 を設置し、保持台 11 上に薄膜を形成させる基板 20 を配置する。反応容器 10 には、金属酸化物前駆体溶液 12 が満たされている。基板 20 の上方、すなわち、基板 20 の第 1 主面 20 a 側には、光源 13 が設置されている。光源 13 は、金属酸化物前駆体溶液 12 の上方からレーザ光を照射する。

30

【0013】

これにより、図 2 に示すように、レーザ光の照射位置に応じた、基板 20 の第 1 主面 20 a 上の位置に、金属酸化物前駆体から得られた金属酸化物アモルファスまたは金属酸化物結晶の薄膜パターン 30、すなわち金属酸化物薄膜が形成される。光源 13 は基板 20 の第 1 主面 20 a 上の各位置に応じた位置にレーザ光を照射することができる。これにより、基板 20 の第 1 主面 20 a 上の所望の位置に、薄膜パターン 30 を形成することができる。なお、基板 20 に照射する光としては、金属酸化物前駆体溶液 12 に応じて薄膜形成に適切な波長の光を選択すればよく、レーザ光に限定されるものではない。

40

【0014】

光源 13 からのレーザ光の照射位置としては、図 3 に示すように、金属酸化物前駆体溶液 12 の表面 12 a、金属酸化物前駆体溶液 12 の溶液中 12 b、基板 20 の第 1 主面 20 a 上、基板 20 の内部 20 c、基板 20 の第 1 主面 20 a の裏面である第 2 主面 20 b の 5 通りが可能である。レーザ光の焦点を調整することにより、各照射位置への光照射を行う。なお、金属酸化物前駆体溶液 12 を照射位置とした場合に、照射位置と、第 1 主面

50

20 a 上の薄膜が形成される位置のずれが生じない程度に、基板 20 の第 1 主面 20 a の位置が金属酸化物前駆体溶液 12 の比較的浅い位置となるように基板 20 を配置することとする。各照射位置と、その効果とを表 1 に示す。

【表 1】

表1

| ケース | 加熱位置    | 光エネルギーの挙動 |    | 溶液反応<br>形態 | a.<br>不純物が<br>少ない<br>薄膜形成 | b.<br>基板の<br>ダメージが<br>少ない | c.<br>基板と膜の<br>接着性が<br>高い | d.<br>高精度・<br>高解像度<br>ハタニック | e.<br>基板材料の<br>選択性が高い | f.<br>光エネルギー<br>設備の<br>簡便さ |
|-----|---------|-----------|----|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------|
|     |         | 溶液        | 基板 |            |                           |                           |                           |                             |                       |                            |
| A   | 溶液表面    | 吸収        | -  | 直接加熱       | ○                         | ○                         | ×                         | ○                           | ○                     | ×                          |
| B   | 溶液中     | 吸収        | -  | 直接加熱       | ○                         | ○                         | ×                         | ○                           | ○                     | ×                          |
| C   | 溶液・基板界面 | 透過        | 吸収 | 間接加熱       | ×                         | ×                         | ○                         | ×                           | ○                     | ○                          |
| D   | 基板中     | 透過        | 吸収 | 間接加熱       | ×                         | ×                         | ○                         | ×                           | ○                     | ○                          |
| E   | 基板裏面    | 透過        | 吸収 | 間接加熱       | ×                         | ×                         | ○                         | ×                           | ○                     | ○                          |

【0015】

ケースAでは、金属酸化物前駆体溶液12の水面を照射位置、すなわち加熱位置とする

10

20

30

40

50

。この場合、光エネルギーは、金属酸化物前駆体溶液 1 2 において数十%吸収され、残りは基板 2 0 に到達し、吸収され、もしくは透過する。溶液反応形態としては溶液の直接加熱である。ケース B では、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の溶液中を加熱位置とする。この場合の光エネルギーは、金属酸化物前駆体溶液 1 2 において吸収される。溶液反応形態は、直接加熱である。

#### 【0016】

ケース C では、金属酸化物前駆体溶液 1 2 と基板 2 0 の境界面、すなわち基板 2 0 の第 1 主面 2 0 a を加熱位置とする。ケース D では、基板 2 0 の内部 2 0 c を加熱位置とする。ケース E では、基板 2 0 の第 2 主面 2 0 b を加熱位置とする。ケース C, D, E の場合、ほとんどの光エネルギーは、金属酸化物前駆体溶液 1 2 を透過し、基板 2 0 において数%吸収される。ケース C, D, E の溶液反応形態は、基板 2 0 を加熱することによる金属酸化物前駆体溶液 1 2 の間接加熱である。直接加熱の場合には、波長 400 nm 以下の光を照射し、間接加熱の場合には、波長 400 nm 以上の光を照射することとする。

#### 【0017】

不純物の少ない薄膜形成 (a) については、直接加熱のケース A, B が優れている。ケース A, B では、光エネルギーが直接金属酸化物前駆体溶液 1 2 内の炭素と酸素の間の結合を切ることができる。このため、残留炭素や煤などが発生し難い。したがって、不純物のない高品質な薄膜を製造することができる。一方、ケース C, D, E では、間接加熱のため、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の不完全な熱分解が起こりやすい。このため、残留炭素や煤の発生が問題となる。

#### 【0018】

基板 2 0 へのダメージ (b) についても、ケース A, B が優れている。ケース A, B では、基板 2 0 に光エネルギーがほとんど到達しないため、基板 2 0 へのダメージを低く抑えることができる。一方、ケース C, D, E では、基板 2 0 を加熱するため、基板 2 0 に熱的なダメージを与える可能性がある。

#### 【0019】

基板薄膜の接着性 (c) については、ケース C, D, E が優れている。ケース C, D, E では、基板 2 0 の第 1 主面 2 0 a 付近において溶液を相変化させるため、基板 2 0 と薄膜の密着性を高めることができる。一方、ケース A, B では、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の表面 1 2 a または金属酸化物前駆体溶液 1 2 の溶液の溶液中 1 2 b で相変化させるため、基板 2 0 と薄膜の接着性は比較的低くなる。

#### 【0020】

高精度・高解像度パターニング (d) については、ケース A, B が優れている。ケース A, B では、光エネルギースポット径に準じた高精度、高解像度のパターニングが可能である。一方、ケース C, D, E では、基板 2 0 の熱特性により、加熱領域が光エネルギースポット径に比べて広がる可能性があり、ケース A, B に比べて劣る。

#### 【0021】

基板材料の選択性 (e) については、いずれのケースも優れている。基板 2 0 としては、例えばシリコン基板を用いることができる。また、光源 (f) については、ケース A, B では、照射する光は、波長 400 nm 以下と低波長であり、例えば UV レーザなど高価で取り扱いの難易度の高い装置を用いる必要がある。これに対し、ケース C, D, E で照射する光は、波長 400 nm 以上と長波長なので例えば CO<sub>2</sub> レーザなど比較的安価であり、また一般的に加工用途での利用実績のある装置を用いることができる。

#### 【0022】

なお、基板を金属酸化物前駆体溶液に浸す以外の工程は、従来のゾルーゲル法による薄膜形成プロセスと同様であり、金属酸化物前駆体溶液も、ゾルーゲル法において、基板に添付される金属酸化物前駆体溶液と同様である。

#### 【0023】

金属酸化物前駆体溶液 1 2 中で薄膜を形成した後、基板 2 0 を金属酸化物前駆体溶液 1 2 から取り出す際には、溶剤による超音波洗浄またはリンス洗浄を行う。溶剤としては、

10

20

30

40

50

比較的揮発しやすく液中水分量の少ないものが好ましい。具体的には、アセトン、エタノール、IPAなどを用いることができる。これにより、金属酸化物前駆体溶液12中の金属アルコキシドが基板上に残り残渣を生じるのを防ぐことができる。

#### 【0024】

さらに、上記洗浄後、形成された薄膜の状態(主に結晶形態の違い)によって、適宜、熱処理を施す。薄膜が結晶の場合には、乾燥の意味合いで結晶形に変化を与えない範囲の温度で3~10分の加熱工程を行う。加熱温度は例えば100~150℃程度とする。雰囲気は、通常は大気雰囲気である。ただし、薄膜の性質に応じ、適宜、適切な雰囲気を用いる。例えば、薄膜に潮解性がある場合には残留水分の少ない不活性ガス雰囲気とする。また、薄膜が非晶質の場合に、例えばピエゾ材料のように、材料によっては結晶化させないと機能を発現しない材料もある。このような材料の場合には、結晶化のための加熱工程を行う。加熱温度、時間は材料に依存するが、PZTの場合は概ね600~800℃で時間は1~10分加熱する。

10

#### 【0025】

具体的には、金属酸化物前駆体としては、金属酸化物薄膜を形成可能な物質、すなわち金属酸化物アモルファスまたは金属酸化物結晶を形成可能な物質を用いることができる。具体的には、金属アルコキシド、 $\beta$ -ジケトナート錯体、および金属キレートなどの金属錯体、金属カルボンサン塩などがある。溶媒としては、エタノール系の有機溶媒を用いることができる。

#### 【0026】

金属アルコキシドとしては、Si, Ge, Ga, As, Sb, Bi, V, Na, Ba, Sr, Ca, La, Ti, Ta, Zr, Cu, Fe, W, Co, Mg, Zn, Ni, Nb, Pb, Li, K, Sn, Al, Smなどの金属のアルコキシドが挙げられる。さらに、 $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ などのアルコキシル基を有する金属アルコキシドを用いることができる。

20

#### 【0027】

また、 $\beta$ -ジケトナート錯体としては、例えば、金属とアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルジフルオロアセトン、ベンゾイルフルオロアセトン等を用いることができる。

#### 【0028】

金属カルボン酸塩としては、例えば、酢酸バリウム、酢酸銅(II)、酢酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸鉛、シュウ酸バリウム、シュウ酸カルシウム、シュウ酸銅(II)、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸スズ(II)等を用いることができる。溶媒としては、アルコール系の有機溶媒を用いることができる。溶液の濃度は、0.1~1mol/lが望ましく、更に望ましくは0.3~0.7mol/lである。なお、濃度の上限は、液の安定性の観点より規定される値である。濃度の下限は、薄膜の堆積速度より規定される値である。

30

#### 【0029】

本実施の形態においては、金属酸化物前駆体溶液12に基板20を浸した状態でレーザー光を照射するため、レーザー光が照射された部分にのみ薄膜が形成される。したがって、従来のゾルーゲル法における、金属酸化物前駆体溶液の添付乾燥の工程、金属酸化物前駆体を取り除くためのドライエッチングまたはウェットエッチングの工程を不要とすることができる。これらの工程は、非常にコストのかかる工程であり、本実施の形態にかかる薄膜製造方法においては、これらの工程を不要とすることにより、大幅なコスト減を実現することができる。

40

#### 【0030】

さらに、成膜反応が金属酸化物前駆体溶液12中において行われるため、成膜反応の間金属酸化物前駆体溶液12が常に供給されることとなり、薄膜中に亀裂が生じ難くなる。

#### 【0031】

本実施の形態にかかる薄膜製造方法により形成された薄膜は、例えば、超音波圧電素子

50

、不揮発性メモリ素子、アクチュエータ素子などに利用することができる。アクチュエータ素子は、例えばインクジェットプリンタの記録ヘッドに利用される。

#### 【0032】

図4は、本実施の形態にかかる薄膜製造方法により形成された薄膜を活性層として用いた圧電素子50を示す図である。圧電素子50は、圧電体膜51と、圧電体膜51の第1主面51a上に形成された第1電極52と、圧電体膜51の第2主面51b上に形成された第2電極53とを有している。圧電体膜51は、薄膜製造方法により形成された薄膜である。第1電極52および第2電極53は、例えば白金(Pt)や、光透過性の高いランタンニッケルオキシド、ストロンチウムルテニウムオキシドなど導電性を有する材料で構成される。第1電極52および第2電極53は、例えばスパッタ法または真空蒸着法により形成することができる。

10

#### 【0033】

図5は、第1の実施の形態にかかる薄膜製造方法の第1の変更例を説明するための図である。第1の変更例にかかる薄膜製造方法では、第1主面20aに既に電極層40が形成された基板20を用いる。電極層40は、導電性を有する材料で構成され、スパッタ法等により形成される。なお、電極層40はパターン化された状態で基板20に積層されていてもよい。

#### 【0034】

電極層40が形成された基板20を金属酸化物前駆体溶液12に浸すことにより、図6に示すように電極層40の第1主面40a上に薄膜パターン30が形成される。なお、これ以外の工程は、第1の実施の形態にかかる薄膜製造方法と同様である。また、表1を参照しつつ説明した、各照射位置への光照射の効果等も電極層40が積層されていない場合と同様である。なお、ケースCでは、第1主面20aへの照射にかえて、電極層40の第1主面40aにレーザ光が照射される。

20

#### 【0035】

また、第2の変更例としては、基板20の第1主面20aに電極層40に替えて、光源13から照射される特定の波長のレーザ光を吸収する光吸収層が形成された基板20を用いてもよい。また、光吸収層は、パターン化された状態で基板20に積層されていてもよい。光吸収層としては、レーザ光の波長に依存するが、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 等の金属酸化物、窒化物、炭化物を用いることができる。

30

#### 【0036】

光吸収層が形成された基板20を金属酸化物前駆体溶液12に浸すことにより、光吸収層の第1主面上に薄膜パターンが形成される。なお、これ以外の工程は、電極層40の第1主面40a上に薄膜を形成する場合と同様である。光吸収層を設けることにより、基板20の光吸収率を向上させ、より多くのエネルギーを吸収させることができる。

#### 【0037】

また、第3の変更例としては、第1の変更例において説明した電極層40は光吸収層を兼ねるものであってもよい。光吸収層を兼ねる電極層40としては、電極としても機能する材料、すなわち $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{ITO}$ 等の酸化物電極を用いることができる。また例えばCSD法による、ランタンニッケルオキシド溶液を用いた導電膜の形成において、光吸収率を高める材料、例えば色素などを金属酸化物前駆体溶液12内に混ぜて、光吸収層を兼ねた導電膜を形成することができる。

40

#### 【0038】

また、第4の変更例としては、図7に示すように、基板20の裏面である第2主面20bに光反射層60が形成された状態で、基板20を金属酸化物前駆体溶液12に浸してもよい。これにより、光反射層60により反射された光が再び基板20に入射するので、成膜反応を促進することができる。光反射層60としては、使用するレーザ光の波長に依存するが、Au、Ag、Al、Pt、等の金属を用いることができる。

#### 【0039】

また、第5の変更例としては、本実施の形態においては、圧電素子として利用される薄

50

膜を形成する例について説明したが、形成される薄膜の種類は実施の形態に限定されるものではなく、上記薄膜製造方法により、各種薄膜を形成することができる。なお薄膜製造に際しては、各薄膜の原料となる原料溶液中に、基板を浸せばよく、原料溶液および基板の材料は実施の形態に限定されるものではない。

#### 【0040】

本実施の形態にかかる薄膜製造方法により製造される薄膜の一例としては、透光性および電気光学効果を有する薄膜が挙げられる。透光性および電気光学効果を有する薄膜は、光導波路、光スイッチ、空間変調素子および画像メモリ等に利用することができる。

#### 【0041】

(第2の実施の形態)

10

図8は、第2の実施の形態にかかる薄膜製造方法を説明するための図である。図8に示すように、本実施の形態においては、光源13は、基板20の第2主面20b側に配置されており、第2主面20b側からレーザ光を照射する。この場合にも、第1の実施の形態にかかる薄膜製造方法と同様に、金属酸化物前駆体溶液12または基板20の加熱により第1主面20a上に薄膜が形成される。なお、基板20、保持台11および反応容器10は、光源13からの光を透過する材料で構成されている。

#### 【0042】

光源13からのレーザ光の照射位置は、第1の実施の形態において図3を参照しつつ説明した5通りが可能である。各照射位置と、その効果とを表2に示す。

【表 2】

表2

| ケース | 加熱位置    | 光エネルギーの挙動 |    | 溶液反応形態 | a.<br>不純物が<br>少ない<br>薄膜形成 | b.<br>基板の<br>ダメージが<br>少ない | c.<br>基板と膜の<br>接着性が高い | d.<br>高精度・<br>高解像度<br>パターンング | e.<br>基板材料の<br>選択性が高い | f.<br>光エネルギー<br>設備の<br>簡便さ |
|-----|---------|-----------|----|--------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
|     |         | 溶液        | 基板 |        |                           |                           |                       |                              |                       |                            |
| F   | 溶液表面    | 吸収        | 透過 | 直接加熱   | ○                         | △                         | ×                     | ○                            | ×                     | ×                          |
| G   | 溶液中     | 吸収        | 透過 | 直接加熱   | ○                         | △                         | ×                     | ○                            | ×                     | ×                          |
| H   | 溶液・基板界面 | 吸収        | 透過 | 直接加熱   | ○                         | △                         | ○                     | ○                            | ×                     | ×                          |
| I   | 基板中     | -         | 吸収 | 間接加熱   | ×                         | ×                         | ○                     | ×                            | ○                     | ○                          |
| J   | 基板裏面    | -         | 吸収 | 間接加熱   | ×                         | ×                         | ○                     | ×                            | ○                     | ○                          |

【0043】

ケース F, G, Hでは、光エネルギーは基板 20を透過し、金属酸化物前駆体溶液 1 2

10

20

30

40

50

で吸収される。溶液反応形態は、直接加熱である。ケース I, J では、光エネルギーは基板 20 で吸収される。溶液反応形態は、間接加熱である。なお、この場合においても、第 1 の実施の形態と同様に、直接加熱の場合には、波長 400 nm 以下の光を照射し、間接の場合には、波長 400 nm 以上の光を照射することとする。

#### 【0044】

不純物の少ない薄膜形成 (a) については、直接加熱のケース F, G, H が優れている。但し、ケース H においては、基板 20 の第 1 主面 20a に到達する前に、レーザ光の一部が金属氧化物前駆体溶液 12 に吸収されることにより、不純物が発生する可能性があり、この点でケース F, G に比べて劣る。

#### 【0045】

基板 20 へのダメージ (b) については、ケース F, G, H では、レーザ光が基板 20 を透過する際に光エネルギーの一部が熱エネルギーに変換され、基板 20 にダメージが生じる可能性がある。このため、第 1 の実施の形態において説明したケース A, B よりは劣るものの、ケース I, J に比べて優れている。

#### 【0046】

基板薄膜の接着性 (c) については、基板 20 の界面付近で相変化させるケース H, I, J が優れている。高精度・高解像度パターン (d) については、直接加熱のケース F, G, H が優れている。基板材料の選択性 (e) については、基板 20 を加熱するケース I, J で優れているが、ケース F, G, H では劣る。光エネルギーが基板 20 を透過する必要があるため、基板材料の選択性が低くなるためである。

#### 【0047】

光源 (f) については、ケース F, G, H では、高価で取り扱いの難易度の高い、低波長の装置を要するのに対し、ケース I, J では、比較的安価で一般的に加工用途での利用実績のある高波長の装置を用いることができる。

#### 【0048】

なお、第 2 の実施の形態にかかる薄膜製造方法のこれ以外の工程は、第 1 の実施の形態にかかる薄膜製造方法と同様である。また、第 1 の実施の形態と同様に、電極層や光吸収層が積層された基板を用いてもよいことは言うまでもない。

#### 【0049】

図 9 は、第 2 の実施の形態の第 1 の変更例を示す図である。本例においては、基板 20 を金属氧化物前駆体溶液 12 上に配置する。なお、基板 20 は、第 1 主面 20a が反応容器 12 の底面に対面するように設置され、金属氧化物前駆体溶液 12 に接している。第 2 主面 20b は、金属氧化物前駆体溶液 12 上に位置している。基板 20 は、光源 13 からの光を透過する材料で構成されている。さらに、基板 20 は、固定部材 15 により、金属氧化物前駆体溶液 12 上に固定されている。

#### 【0050】

光源 13 は、第 2 主面 20b 側に配置されており、第 2 主面 20b 側からレーザ光を照射する。これにより、第 2 主面 20b 側からの図 3 に示す 5 通りの照射位置への光照射を行うことができる。

#### 【0051】

以上、第 1 の実施の形態および第 2 の実施の形態において、レーザ光の照射方向および照射位置の異なるケース A ~ J について説明したが、表中の丸を 1 点、三角を 0.5 点、バツを 0 点として、各項目 (a ~ f) の評価の合計点により、各ケースを評価することもできる。さらに、重要視する項目に重みを与えた上で、各項目の合計点を算出し、これにより各ケースを評価してもよい。

#### 【0052】

(第 3 の実施の形態)

第 3 の実施の形態においては、図 10 に示すように、反応容器 10 の内壁面には、ダンパー 16 を設置する。なお、ダンパー 16 は、反応容器 10 の内壁面の全面に設けられている。ダンパー 16 としては、例えばスポンジなどポーラスな部材を用いることができる

10

20

30

40

50

。また衝撃波を分散する観点から、金属酸化物前駆体溶液 1 2 と同等の粘弾性特徴を有する部材を用いることができる。具体的には、同程度以上の粘度の溶液が入った樹脂でできた袋等を利用することができる。金属酸化物前駆体溶液 1 2 の粘度は、1 - 3 0 m P a s e c 程度である。

#### 【0053】

金属酸化物前駆体溶液 1 2 の表面に波が生じた場合には、光源 1 3 から照射されたレーザー光が乱反射し、照射スポットの形状が乱れてしまう。すなわち、高精細なパターンニングが困難となる。

#### 【0054】

さらに、波の発生により、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の高さが局所的に変化する。このため、光エネルギーの光透過深さ、焦点等が変化し、狙いの領域に効率よくエネルギーを与えることができないという問題もある。また、波の発生により、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の表面積が大きくなるため、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の蒸発速度が増すこととなる。これにより、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の物性（特に粘度）が変わり、膜形成特性も変わってしまうという問題がある。

#### 【0055】

これに対し、本実施の形態のように反応容器 1 0 の壁面にダンパー 1 6 を設けることにより、波を打ち消すことができるので、高品質な薄膜を製造することができる。

#### 【0056】

なお、第 3 の実施の形態にかかる薄膜製造方法のこれ以外の工程は、他の実施の形態にかかる薄膜製造方法と同様である。

#### 【0057】

また他の例としては、ダンパー 1 6 としては、アルミなど剛性の高いものを利用し、金属酸化物前駆体溶液 1 2 の波の高さと位相を検知し、波の高さおよび位相に基づいて、逆位相でダンパー 1 6 を駆動させ、波を緩和してもよい。

#### 【符号の説明】

#### 【0058】

- 1 0 反応容器
- 1 1 保持台
- 1 2 金属酸化物前駆体溶液
- 1 3 光源
- 1 5 固定部材
- 1 6 ダンパー
- 2 0 基板
- 3 0 薄膜パターン
- 5 1 圧電体膜
- 5 2 第 1 電極
- 5 3 第 2 電極

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0059】

【特許文献 1】特許第 4 1 0 8 5 0 2 号公報

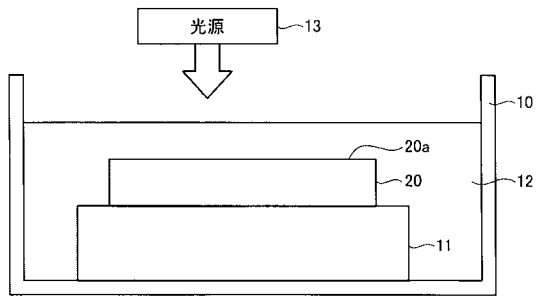
10

20

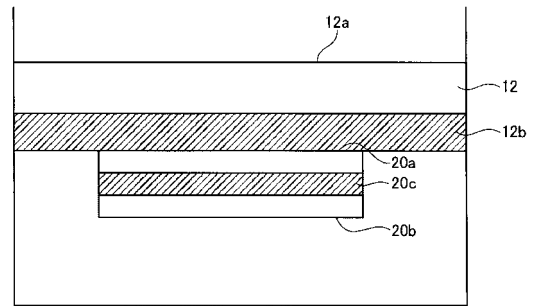
30

40

【図 1】



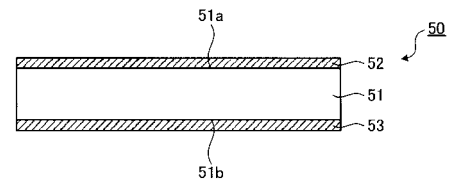
【図 3】



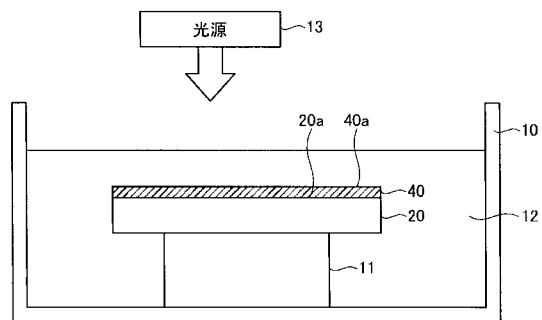
【図 2】



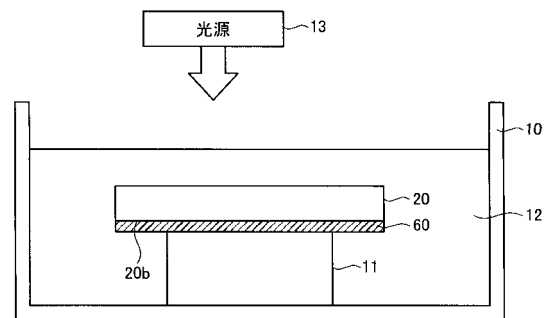
【図 4】



【図 5】



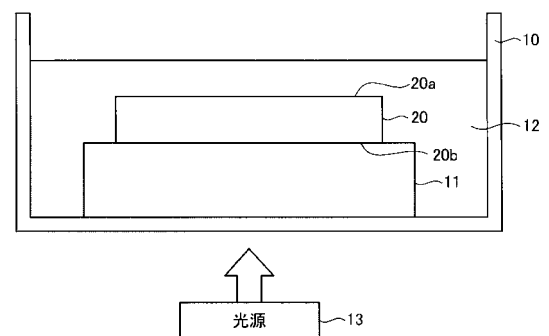
【図 7】



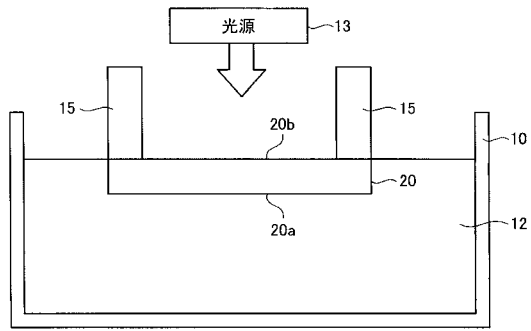
【図 6】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

